

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-157196

(43)Date of publication of application : 15.06.1990

(51)Int.Cl. C30B 29/36  
C30B 25/14

(21)Application number : 63-311182

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 08.12.1988

(72)Inventor : OSHITA YOSHIO

## (54) METHOD FOR GROWING SEMICONDUCTOR CRYSTAL

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a good-quality film which maintains a stoichiometric compsn. at a low temp. by introducing gaseous raw materials and gaseous hydrogen chloride into a growth system at the time of growing an SiC crystal by a CVD method using the specific gaseous raw materials.

CONSTITUTION: The gaseous raw materials and the gaseous hydrogen chloride are introduced into the growth system at the time of growing the crystal in the growth of the SiC crystal by the CVD method using a gaseous silicon chloride system and gaseous hydrocarbon system as the raw materials or the gaseous silicon chloride system and gaseous carbon chloride system as the raw materials. The flow rate ratios of the gaseous raw materials or carrier gas and the gaseous hydrogen chloride vary with the volume of the gaseous raw materials and the volume of the carrier gas and can be properly selected to the optimum ratios at which the good-quality film is obtd. with the volume of the gaseous raw materials and carrier gas to be used. The good-quality crystal is grown over the entire surface of a substrate by mixing gaseous HCl which is a silicon etching gas with the gaseous raw materials according to this method for growing the semiconductor crystal.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-157196

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)6月15日

C 30 B 29/36  
25/14

8518-4G  
8518-4G

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 半導体結晶成長方法

⑯ 特 願 昭63-311182

⑰ 出 願 昭63(1988)12月8日

⑱ 発 明 者 大 下 祥 雄 東京都港区芝5丁目33番1号 日本電気株式会社内

⑲ 出 願 人 日本電気株式会社 東京都港区芝5丁目33番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 内 原 晋

明 細 書

発明の名称 半導体結晶成長方法

特許請求の範囲

(1) 塩化シリコン系ガスと炭化水素系ガスを原料としたCVD法によるSiC結晶の成長に於て、前記結晶を成長させるに際し、原料ガスと塩化水素ガスを成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法。

(2) 塩化シリコン系ガスと塩化炭素系ガスを原料としたCVD法によるSiC結晶の成長に於て、前記結晶を成長させるに際し、原料ガスと塩化水素ガスを成長系に導入することを特徴とする半導体結晶成長方法。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は半導体結晶成長方法に関し、特に成長温度が低温に於て膜厚が精密に制御されかつ高品

質の結晶を得ることができる半導体結晶成長方法に関する。

(従来の技術)

CVD法によるSiC結晶成長において、大口径の基板に均一に、あるいは特定の場所に制御性良くSiC膜を形成することはデバイスの設計上重要である。従来、SiCの結晶の成長は、加熱された基板をキャリアガスである水素ガスと原料ガスにさらすことにより行われている。原料ガスとしては、シリコン原料としてはSiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、SiH<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>などが使用されている。また、炭素原料としてはC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>などが使用されている。基板としては、シリコン、サファイアなどが用いられている。SiH<sub>4</sub>とC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>を原料とし、基板としてはシリコンを用いた結晶成長を例にとって説明する。膜型あるいは模型の反応管の中に、通常~1400度に加熱したサセプタ上にシリコン基板を保持し、キャリアガスである水素ガスに対して数%程度のSiH<sub>4</sub>ガスならびにC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガスを混合したものを反応管の上流から流すことにより基板の上にSiCを増殖させている。ま

た、成長に先立って、炭化法あるいはスパッタ法などによりバッファ層を形成することもある。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら通常の成膜条件においては、1400°C程度の非常に高い成長温度が必要とされている。このために、不純物のドーピングプロファイルが急峻なものを作ることが出来ない。これは、このような高温のために不純物が拡散してしまうことに起因している。また、このように、成長に非常に高い温度が必要なため、成長装置自体も複雑なものになる。また特に問題となるのは、シリコンを基板としたヘテロバイポーラ素子のエミッタ材料としてSiCを利用する場合である。すなわち、このような素子の形成のためには、900°C以下の成長温度が要求されている。一方、単に成長温度を低下させると膜質が低下してしまう。ひどい場合には、成長したSiCの化学量論的組成すら満足できなくなってしまう。

本発明の目的は、このような従来の欠点を除去せしめて、低温において化学量論的組成を維持し

た良質の膜を得ることができるSiC膜成長方法を提供することである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、1)塩化シリコン系ガスと炭化水素系ガスを原料としたCVD法によるSiC結晶の成長に於て、キャリアガスと原料ガス以外に塩化水素ガスを使用することを特徴とする半導体結晶成長方法、2)塩化シリコン系ガスと塩化炭素系ガスを原料としたCVD法によるSiC結晶の成長に於て、キャリアガスと原料ガス以外に塩化水素ガスを使用することを特徴とする半導体結晶成長方法である。

本発明によれば、キャリアガスと原料ガスの他にHClガスを混合させることにより低温においても化学量論的組成を維持した良質の膜を基板全体に均一に得ることが出来る。原料ガスあるいはキャリアガスとHClガスとの流量比は原料ガス量ならびにキャリアガス量によって異なり、使用される原料ガスならびにキャリアガス量に於て良質の膜が得られる最適の役割に適宜選択され得る。

(作用)

(3)

低温において成長膜の化学量論的組成がずれたり、あるいは膜質が悪くなる原因に次のことが挙げられる。すなわち、原料ガスである $\text{SiH}_4$ や $\text{C}_2\text{H}_2$ などは1000°C以上の温度では十分に分解している。このため、成長膜としては単にSiCだけでなくシリコン結晶あるいはグラファイトが同時に成長し得る。このことは、この温度に於て $\text{SiH}_4$ を原料ガスとしてシリコン結晶を成長し得ることからも理解できる。このため、原料ガスの濃度むらなどに起因して均一にSiCが成長することが出来なくなり、膜の中に一部シリコンが析出するなどして結晶性を劣化させる。このことを避けるためにはシリコン原子の隣りにはシリコン原子が吸着することなく、100%炭素原子を吸着させることが必要である。しかしながら、従来の方法ではこれを達成するには成長温度を高くする必要がある。これは、温度が高いときはシリコン原子の隣にシリコン原子が吸着するときの安定化エネルギーと炭素原子が吸着するときの安定化エネルギーが異なり、成長温度領域ではシリコン原子の隣に仮にシ

(4)

リコン原子が吸着しても離脱するのに対して、炭素原子は離脱しないことに起因している。炭素原子の隣に関しても同様なことが起こっている。このことは成長温度が低温になるとシリコン原子の隣に炭素原子とシリコン原子のどちらも吸着できるようになり結晶性が劣化する。このことから低温領域に於て結晶性を良くするためには、シリコン原子の隣に吸着したシリコン原子、炭素原子の隣に吸着した炭素原子を何等かの方法で離脱させれば良いことが分かる。ただし、炭素原子の隣に炭素原子が吸着する可能性は1000°C程度ではほとんどないことから、シリコン原子の隣のシリコン原子を離脱させることが重要である。

このことを実現するためには、成長中に炭素と同時にエッチングを起こす必要がある。ここで重要なことは、SiCとして取り込まれた炭素原子はSiCの構成元素として安定であり容易にエッチングされないのに対して、SiCの格子から炭素原子の隣に吸着したシリコン原子はSiCの構成元素としてのシリコンではなく、むしろシリコン結晶に近い物で

(5)

(6)

原料ガスの他  
高温においても  
を基板全体に  
あるいはキャ  
トガス量ならび  
使用される原  
で良質の膜が  
得る。

受中に成長と  
 る。ここで重  
 シリコン原子  
 易にエッチン  
 ン原子の隣に  
 着としてのシ  
 場に近い物で

次に本発明の実施例について、図面を参照して詳細に説明する。

第1図は本発明の方法に用いられる半導体成長装置の一例を示す概略構成図である。

装置は、成長を行う反応管1、Siの基板8を保持するためのサセプタ(SiCコートしたグラファイト製)2、基板8ならびにサセプタ2を加熱装置3、ボンベ4a, 4b, 4c, 4d, ガスミキサー5、流量制御部6、各ガスの精製装置7a, 7bから構成されている。原料ガスとしては100%SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス、100%C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス、エッチングガスとしては100%HClガス、キャリアガスとしては水素を使用している。キャリアガス

は高純度精製装置により精製して使用した。基板は(100)の面方位をもつ直径3インチのシリコン基板を使用した。基板の前処理としてはブランソン洗浄を行った。基板を水素6l/min、温度1000°C、時間5分の条件でベーキングのち、水素6l/min、 $C_2H_2$  10cc/min、温度1000°C、時間10分間炭化を行った。その後、水素6l/min、 $C_2H_2$  10cc/min、 $SiH_2Cl_2$  5cc/min、HCl 30cc/min、温度1000°C、成長時間60分の条件で成長を行った。その結果、膜厚0.5 $\mu$ mのSiC層を基板全体に渡り均一に鏡面成長することが出来た。なお、基板温度が800°C、900°C、1400°Cの場合についても、鏡面成長ができた。原料ガスとしては $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 、 $CCl_2$ 、 $C_2Cl_6$ などを用いても良い。

装置は実施例1でもちいたのと同様の物を使用した。原料ガスとしては100%SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス、100%C<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>ガス、エッチングガスとしては100%HClガス、キャリアガスとしては水素を使用している。キャリアガスは高純度精製装置により

精製して使用した。基板は(100)の面方位をもつ直径3インチのシリコン基板を使用した。基板の前処理、ベーキングの条件は実施例1と同様とした。水素6l/min、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10cc/min、温度1000°C、時間10分間炭化を行った。その後、水素6l/min、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  10cc/min、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  5cc/min、 $\text{HCl}$  30cc/min、温度1000°C、成長時間60分の条件で成長を行った。その結果、膜厚0.4 $\mu\text{m}$ のSiC層を基板全体に渡り均一に鏡面成長することが出来た。なお、他に基板温度が800°C、900°C、1400°Cの各々の温度で鏡面成長が可能なることを確認した。原料ガスとしては、 $\text{SiHCl}_3$ 、 $\text{SiCl}_4$ 及び $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{CH}_4$ などを用いても良い。

以上、詳細に述べた通り、本発明の方法によればCVD法によりシリコン基板上にSiC膜を成長させる際に、原料ガスにシリコンのエッチングガスであるHClガスを混合させることにより、良質の結晶を基板全面に渡り成長させることが出来る。

### 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法に用いられる半導体装置の一例を示す概略構成図である。

1…反応管、2…サセブタ、3…加熱装置、4a、  
4b、4c、4d…ポンベ、5…ガスミキサー、6…  
流量制御部、7a、7b…精製装置、8…基板

代理人 井理士 内原 晋

